

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/40342 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C08G 18/10**,
18/12, C09J 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11771

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. November 2000 (25.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 57 351.4 29. November 1999 (29.11.1999) DE
100 55 786.4 10. November 2000 (10.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelsstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KREBS, Michael**

[DE/DE]; Bogenstrasse 1, 40724 Hilden (DE). **LOHR**,
Christoph [DE/DE]; Am Wolfshahn 16, 42117 Wuppertal
(DE). **BRENGER, Andreas** [DE/DE]; Volmerswerther
Strasse 391, 40221 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADHESION PROMOTERS FOR MONOMER-FREE REACTIVE POLYURETHANES

(54) Bezeichnung: HAFTUNGSVERSTÄRKER FÜR MONOMERFREIE REAKTIVE POLYURETHANE

(57) Abstract: Polyurethane compositions are produced in a two-stage method. In a first step, a diol component with a molecular weight of less than 2000 is reacted with a monomeric diisocyanate with a molecular weight of less than 500 and the unreacted monomeric diisocyanate is removed from this reaction product. In a second step, the resulting high-molecular diisocyanate is reacted with a polyol to produce a reactive prepolymer with isocyanate end groups. The addition of polyisocyanates which are capable of migration and which have a substantially lower vapor pressure than diphenylmethanediisocyanate, improves the addition behavior of the invention polyurethane compositions. Reactive polyurethane compositions of this type are suitable for using as binding agents for reactive one or two component adhesives/sealants, which may optionally contain solvents. These compositions are also suitable for producing reactive hot melt adhesives when suitable polyols are selected. A substantial advantage of these compositions compared to known polyurethane compositions is the considerably lower proportion of monomeric diisocyanates with a molecular weight of less than 500.

(57) Zusammenfassung: Polyurethan-Zusammensetzungen werden in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, wobei in einem ersten Schritt eine Diolkomponente mit einem Molekulargewicht kleiner als 2000 mit einem monomeren Diisocyanat mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 umgesetzt wird und aus diesem Umsetzungsprodukt das nicht umgesetzte monomere Diisocyanat entfernt wird und dann in einem zweiten Schritt das so entstandene hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so dass ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht. Ein Zusatz von migrationsfähigen Polyisocyanaten, die einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als Diphenylmethandiisocyanat aufweisen, verbessert das Haftverhalten der erfindungsgemäßen Polyurethan-Zusammensetzungen. Derartige reaktive Polyurethan-Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung als Bindemittel für reaktive ein- oder zweikomponentige Kleb-/Dischstoffe, die ggf., lösungsmittelhaltig sein können. Weiterhin eignen sich diese Zusammensetzungen bei entsprechender Auswahl der Polyole zur Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen. Wesentlicher Vorteil dieser Zusammensetzungen gegenüber bekannten Polyurethan-Zusammensetzungen ist der drastisch reduzierte Anteil an monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unter 500.

WO 01/40342 A1

"Haftungsverstärker für monomerfreie reaktive Polyurethane"

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten mit einem niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanaten, sowie deren Herstellung und deren Verwendung als Bindemittel für reaktive ein- oder zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, reaktive Schmelzklebstoffe oder lösungsmittelhaltige Polyurethanklebstoffe.

Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere einkomponentig-feuchtigkeitshärtende Systeme, enthalten in der Regel bei Raumtemperatur flüssige Polymere mit Urethangruppen, ggf. Harnstoffgruppen und reaktiven Isocyanatgruppen. Für viele Anwendungsfälle sind diese Zusammensetzungen lösungsmittelfrei und sehr hochviskos und/oder pastös, sie werden bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 100°C verarbeitet.

Reaktive, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe sind feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und in Form ihrer Schmelze als Klebstoff appliziert werden, und deren polymere Bestandteile Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten. Durch das Abkühlen dieser Schmelze nach dem Auftrag und Fügen der zu verbindenden Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes durch dessen Erstarren. Daran schließt sich eine chemische Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff an. Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren sind z.B. bei H.F. Huber und H. Müller in „Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters“, Adhesives Age, November 1987, Seite 32 bis 35 beschrieben.

Kaschierklebstoffe können entweder ähnlich aufgebaut sein wie die reaktiven Schmelzklebstoffe oder sie werden als einkomponentige Systeme aus der Lösung in organischen Lösungsmitteln appliziert, eine weitere Ausführungsform besteht

aus zweikomponentigen lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Systemen, bei denen die polymeren Bestandteile der einen Komponente Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten und, bei den zweikomponentigen Systemen, enthält die zweite Komponente Polymere bzw. Oligomere mit Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Epoxigruppen und/oder Carboxylgruppen. Bei diesen zweikomponentigen Systemen werden die Isocyanat-gruppenhaltige Komponente und die zweite Komponente unmittelbar vor der Applikation gemischt, im Normalfall mit Hilfe eines Misch- und Dosiersystems.

Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe zeichnen sich durch ein sehr hohes Leistungsprofil aus. Daher konnten in den letzten Jahren zunehmend neue Anwendungen für diese Kleb-/Dichtstoffe erschlossen werden. Zusammensetzungen für derartige Klebstoffe und/oder Dichtstoffe sind bereits aus sehr vielen Patentanmeldungen und sonstigen Veröffentlichungen bekannt.

Neben vielen Vorteilen weisen diese Polyurethan-Zusammensetzungen auch einige systembedingte Nachteile auf. Einer der gravierendsten Nachteile ist der Restmonomergehalt an Isocyanaten, insbesondere der flüchtigeren Diisocyanate. Kleb-/Dichtstoffe und insbesondere die Schmelzklebstoffe werden bei erhöhter Temperatur verarbeitet. Die Schmelzklebstoffe werden beispielsweise zwischen 100°C und 200°C verarbeitet, Kaschierklebstoffe zwischen Raumtemperatur und 150°C. Schon bei Raumtemperatur weisen flüchtige Isocyanate wie TDI oder IPDI einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck auf. Dieser merkliche Dampfdruck ist insbesondere bei einem Sprühauftrag besonders gravierend, da hierbei signifikante Mengen an Isocyanatdämpfen über dem Applikationsobjekt auftreten können, die wegen ihrer reizenden und sensibilisierenden Wirkung toxisch sind. Daher müssen Schutzmaßnahmen zur Verhütung von Gesundheitsschäden für die mit der Verarbeitung beauftragten Personen ergriffen werden. Diese Maßnahmen, wie z.B. die Überwachungspflicht der Einhaltung der maximalen Arbeitsplatzkonzentration sind aufwendig. Insbesondere Absaugungsmaßnahmen der Dämpfe an der Entstehungs- und Austrittsstelle sind sehr kostenintensiv und

behindern zudem einige Auftragsverfahren, wie insbesondere den Sprühauftrag der reaktiven Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe.

Für die genannten Anwendungsfelder ist daher die Entwicklung von reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem drastisch reduzierten Anteil an monomeren Diisocyanaten in hohem Maße wünschenswert, da letztere zum Teil erst deren Einsatz bei vielen Applikationen ermöglicht, bei denen der Einsatz aus den oben erläuterten arbeitshygienischen Problemen bisher nicht möglich war.

Nach der Schulz-Flory-Statistik ist bei der Umsetzung von Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen etwa gleicher Reaktivität mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen der verbleibende Gehalt an monomerem Diisocyanat im Reaktionsprodukt vom NCO/OH-Verhältnis der Reaktanden bei der Prepolymer-Synthese abhängig. Bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2, wie es häufig für die Prepolymerzusammensetzung notwendig ist, verbleiben etwa 25% des eingesetzten monomeren Diisocyanates als Monomer im Prepolymer. Werden bei einer Prepolymer-Synthese z.B. 10 Gew.% Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2 eingesetzt, so findet man in Übereinstimmung mit der oben genannten statistischen Abschätzung größenordnungsmäßig etwa 2 Gew.% monomeres MDI im Prepolymeren. Bei 150°C hat das reine MDI bereits einen Dampfdruck von 0,8 mbar, in Zusammensetzungen ist dieser Dampfdruck zwar nach Maßgabe des Raoult'schen Gesetzes niedriger, er ist aber immer noch oberhalb des arbeitshygienisch unbedenklichen Bereiches. Unter den oben beschriebenen Applikationsbedingungen, insbesondere bei einer großflächigen Applikation als Schmelzklebstoff in dünner Schicht, gelangen also erhebliche Mengen des Restmonomers in den darüber liegenden Luftraum und müssen durch Absaugung entfernt werden. Eine signifikante Absenkung des Monomergehaltes um eine Zehnerpotenz durch Verringerung des NCO/OH-Verhältnisses ist in der Praxis in aller Regel nicht durchführbar, weil das durchschnittliche Molekulargewicht dann exponentiell ansteigen würde und die daraus resultierenden Polyurethan-Zusammensetzungen extrem hochviskos würden und nicht mehr zu verarbeiten wären. In der Praxis geht man daher bei der Prepolymer-Synthese auch andere Wege. So wird beispielsweise

mit einem ausreichend hohen NCO/OH-Verhältnis synthetisiert und das monomere Diisocyanat nach der Prepolymerisierung in einem zweiten Schritt entfernt, dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des nicht umgesetzten monomeren Diisocyanates im Vakuum geschehen oder durch nachträgliche chemische Bindung des monomeren Diisocyanates. So beschreibt die EP-A-316738 ein Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem Urethangruppen-freien Ausgangs-Diisocyanat von maximal 0,4 Gew.% durch Umsetzung von aromatischen Diisocyanaten mit mehrwertigen Alkoholen und anschließender Entfernung des nicht umgesetzten, überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats, wobei die destillative Entfernung des überschüssigen Ausgangs Diisocyanat in Gegenwart eines Isocyanatgruppen aufweisenden aliphatischen Polyisocyanats durchgeführt wird.

Die EP-A-0393903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren, bei dem in einem ersten Schritt monomeres Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird. Anschließend wird ein Katalysator in ausreichender Menge zugegeben, so daß ein erheblicher Teil der restlichen Isocyanat-Funktionalität in Allophanat-Funktionalität übergeführt wird. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes wird die Reaktion durch rasches Abkühlen und Zusatz von Salicylsäure abgestoppt.

Die WO-95/06124 beschreibt Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyolen mit trifunktionellen Isocyanaten und ggf. Zusatz von monofunktionellen Kettenabbruchern hergestellt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die geringe Verfügbarkeit von trifunktionellen, niedermolekularen Isocyanaten, insbesondere die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethan-diisocyanates sind kommerziell in reiner Form nicht erhältlich.

Die Arbeit von V.A. Kudishina und E.F. Morgunova, Sin. Fiz.-Khim. Polim. (1970), No. 7, 125-129 werden kalthärtende Polyurethanklebstoffe auf der Basis von hydroxifunktionellen Polyestern bzw. Polyethern und isocyanathaltigen Härtern beschrieben. Bei den isocyanathaltigen Härtern handelt es sich um

Umsetzungsprodukte des Toluyendiisocyanates (TDI) bzw. des Diphenylmethandiisocyanates (MDI) Ethylenglycol bzw. Glycerin. Es wird angegeben, daß diese Härterkomponenten zu einer wesentlichen Verminderung der Toxizität der Klebstoffe führt, obwohl diese noch eine Isocyanatmenge von 1,7 % im Luftraum der entsprechenden Versuchskammer erzeugen. Derartige Arbeitsplatzkonzentrationen an Isocyanaten sind nach heutigen arbeitshygienischen Standards in westlichen Industrieländern nicht mehr tolerierbar.

Trotz des vorgenannten Standes der Technik besteht also weiterhin Bedarf an verbesserten Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die sich für den Einsatz als Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere für reaktive Schmelzklebstoffe eignen. Dabei sollen insbesondere die eingesetzten Rohstoffe leicht und kostengünstig zugänglich sein und sich leicht umsetzen lassen und das Haftverhalten dem der konventionellen Schmelzklebstoffe zumindest ebenbürtig sein.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten.

Eine weitere erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe besteht darin, daß den vorgenannten Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten migrationsfähige Polyisocyanate zu gesetzt werden, die einen wesentlich geringeren Dampfdruck haben als z.B. das monomere Diphenylmethandiisocyanat (MDI).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung derartigen Umsetzungsprodukte aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten. Dabei wird in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) kleiner als 2000, insbesondere kleiner als 1500 mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 zu einem

hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt. Nach dieser Umsetzung wird, ggf. durch Zugabe eines Nichtlösers, das hochmolekulare Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration oder Zentrifugieren von nicht umgesetztem Diisocyanat befreit. In einem nachfolgenden zweiten Schritt wird dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht, das einen sehr geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird diesem reaktiven Prepolymer mit sehr geringem Gehalt an monomeren flüchtigen Diisocyanaten anschließend mindestens ein migrationfähiges Polyisocyanat mit einem niedrigen Dampfdruck zugesetzt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen besteht darin, daß nach dem ersten Schritt der Umsetzung der Diolkomponente mit dem monomeren Diisocyanat, das überschüssige monomere Diisocyanat destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird oder durch selektive Extraktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und danach in einem zweiten Schritt ebenfalls dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol zu einem reaktiven Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt wird. Auch bei einem derartig gereinigten Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen wird für erfindungsgemäße Klebstoffanwendungen in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens ein migrationfähiges Polyisocyanat mit wesentlich geringerem Dampfdruck als MDI zugesetzt.

Monomere Diisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate, deren Molekulargewicht kleiner als 500 ist. Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren, Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Di-

benzyldiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Lysindiisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C_{12} DI).

Diese monomeren Diisocyanate werden in einem ersten Reaktionsschritt mit niedermolekularen Diolen zu hochmolekularen Diisocyanaten umgesetzt. Die hierfür verwendeten Dirole haben ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) kleiner als 2000, vorzugsweise kleiner als 1500. Maßgeblich für das Zahlenmittel ist die OH-Zahl des Diols, bestimmt nach DIN 53240.

Grundsätzlich können hierfür alle linearen oder schwach verzweigten C2-C18-Alkandiole verwendet werden. Weiterhin können die niedermolekularen Polyether verwendet werden sowie niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte von aromatischen Dihydroxyverbindungen (Diphenolen).

Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Dirole sind Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol, Poly(oxytetramethylen)glycol mit einem Molekulargewicht bis zu 650, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Dirole.

Die Umsetzung der monomeren Diisocyanate mit den Diolen erfolgt dabei in an sich bekannter Weise, ggf. unter Zusatz von aprotischen Lösungsmitteln. Um die Bildung höherer Oligomere zu vermeiden, wird hierfür zweckmäßiger Weise ein hoher stöchiometrischer Überschuß an Diisocyanaten im Verhältnis zu den eingesetzten Diolen angewendet. Ggf. können an sich bekannte Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zwischen der Isocyanatgruppe und der Alkoholgruppe eingesetzt werden. Dabei soll die Reaktion und das stöchiometrische Verhältnis von monomerem Diisocyanat und Diol so gewählt werden, daß möglichst ausschließlich ein 2:1 Addukt aus monomeren Diisocyanat und Diol entsteht und die Bildung höherer Oligomere weitgehend unterdrückt wird.

Nach Abschluß der Reaktion wird das Umsetzungsprodukt möglichst weitgehend von monomerem Diisocyanat befreit, das so entstandene hochmolekulare Diisocyanat im Sinne dieser Erfindung soll maximal 10, vorzugsweise max. 5 und insbesondere max. 2 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das hochmolekulare Diisocyanat, enthalten. Der Gewichts-Anteil des monomeren Diisocyanates wird gaschromatographisch bestimmt. Der Reinigungsschritt kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Bei der Verwendung von niederen Alkandiolen hat es sich bewährt, die geringe Löslichkeit des hochmolekularen Diisocyanates in einigen Lösungsmitteln auszunutzen, in dem nach Abschluß der Diol/Diisocyanat-Reaktion ein Nichtlöser für das hochmolekulare Diisocyanat zugefügt wird, der gleichzeitig Löser für das monomere Diisocyanat ist. Dadurch wird das hochmolekulare Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und durch Filtration oder durch Zentrifugieren von nicht umgesetzten monomerem Diisocyanat befreit. Dieses Verfahren ist insbesondere anzuwenden, wenn die schwerer flüchtigen monomeren Diisocyanate wie beispielsweise das MDI Verwendung finden sollen.

Nichtlöser sind dabei insbesondere unpolare aprotische organische Lösungsmittel wie z.B. Ethylacetat, Chlorbenzol, Xylol, Toluol, oder insbesondere Siedegrenzenbenzine.

Bei der Verwendung von flüchtigen monomeren Diisocyanaten wie z.B. TDI, TMXDI, IPDI, XDI kann das überschüssige monomere Diisocyanat auch destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hierzu erfolgt die Destillation vorzugsweise im Vakuum mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers oder eines Dünnschichtverdampfers. Derartige Destillationsverfahren sind z.B. im Kunststoff-Handbuch Band 7, „Polyurethane“, G.W. Becker (Herausgeber), Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993, Seite 425 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit der Entfernung des monomeren Diisocyanates aus dem Reaktionsgemisch ist die selektive Extraktion des monomeren Diisocyanates, beispielsweise unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxyd oder anderen überkritischen aprotischen Lösungsmitteln. Dieses Extraktionsverfahren ist beispielsweise aus der WO-97/46603 bekannt.

Das derartig hergestellte monomerenfreie bzw. monomerenarme hochmolekulare Diisocyanat wird in einem zweiten Reaktionsschritt in an sich bekannter Weise mit Polyolen zu Prepolymeren umgesetzt. Dabei beträgt das NCO/OH-Verhältnis 1,2:1 - 5:1. Da das hochmolekulare Diisocyanat bereits weitestgehend monomerenfrei ist, können im zweiten Reaktionsschritt auch höhere NCO/OH-Verhältnisse bis 10:1 verwendet werden.

Als Polyole können dabei eine Vielzahl von höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen verwendet werden. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei Raumtemperatur flüssigen, glasartig fest/amorphen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole, es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole (Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-

Bereich der Polytetramethylenglykole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen, glasartig amorphen oder kristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Weiterhin eignen sich als Polyole lineare und/oder schwach verzweigte Acrylester-Copolymer-Polyole, die beispielsweise durch die radikalische Copolymerisation von Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern mit Hydroxy-funktionellen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat hergestellt werden können. Wegen dieser Herstellungsweise sind die Hydroxylgruppen bei diesen Polyolen in der Regel statistisch verteilt, so daß es sich hierbei entweder um lineare oder schwach verzweigte Polyole mit einer durchschnittlichen OH-

Funktionalität handelt. Obwohl für die Polyole die difunktionellen Verbindungen bevorzugt sind, können auch, zumindest in untergeordneten Mengen, höherfunktionelle Polyole verwendet werden.

Die Auswahl des Polyols oder der Polyole richtet sich dabei nach der Verwendungsart dieser Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzung. Bei hochviskosen oder pastösen flüssigen Kleb-/Dichtstoffen werden vorzugsweise zumindest überwiegend flüssige Polyole eingesetzt. Bei zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen kann dabei die eine Komponente ein Prepolymer mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen aus den Polyolen enthalten und die zweite Komponente ein hydroxyfunktionelles Polyol oder hydroxyfunktionelles Polyurethan. Es kann aber auch das hochmolekulare Diisocyanat als Härter für eine hydroxyfunktionelle Komponente verwendet werden, wobei die hydroxyfunktionelle Komponente entweder eines oder mehrerer der vorgenannten Polyole oder ein hydroxylgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer enthält.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Zusammensetzungen als reaktive Schmelzklebstoffe werden die Polyolkomponenten so ausgewählt, daß die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist. Dies kann einerseits dadurch geschehen, daß feste amorphe und/oder feste kristalline Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, es kann jedoch auch dadurch geschehen, daß ein erheblicher Anteil an kurzkettigen Polyhydroxyverbindungen mit verwendet wird, da durch die hohe Konzentration an Urethangruppierungen diese Zusammensetzungen ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind. Auswahlkriterien für die Polyole finden sich z.B. in dem vorgenannten Aufsatz von H. F. Huber und H. Müller.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ggf. zusätzlich Katalysatoren enthalten, die die Bildung des Polyurethanprepolymeren bei seiner Herstellung beschleunigen und/oder die die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Kleb-/Dichtstoffes beschleunigen. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich z.B. die metallorganische Verbindungen des Zinns, Eisens, Titans oder Wismuts wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, z.B.

Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat verwendet werden. Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn(IV)-Carboxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenyllessigsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure sowie 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Konkrete Verbindungen sind Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetat, -maleat, -bis-(2-ethylhexoat), -dilaurat, Tributylzinnacetat, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinndilaurat und Bis(β -acetyl-ethyl)zinndilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinndidodecylthiolat, Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Butyl- und Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl- und Octylzinntris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$, wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)-zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) und Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat).

Zusätzlich geeignet sind auch aliphatische tertiäre Amine insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Konkret genannt seien: Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexa-

nolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diethanolhexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-dimethylaminoethylether (Calalyst A 1, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, oder auch ungesättigte bicyclische Amine, z. B. Diazabicycloundecen (DBU) sowie Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin. Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren sind jedoch die Derivate des Morpholins. Konkrete Beispiele für geeignete Morpholino-Verbindungen sind Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) propyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) butyl) amin, Tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2-methyl-4-morpholino) ethyl) amin oder Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Dimethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-methylamin, Diethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-ethylamin, Bis-(morpholinopropyl)-propylamin, Morpholinopropylpyrrolidon oder N-Morpholinopropyl-N'-methyl-piperazin, Dimorpholinodiethylether (DMDEE) oder Di-2,6-dimethylmorpholinoethyl)ether.

Die vorgenannten Morpholin-Derivate weisen eine besonders hohe katalytische Aktivität, insbesondere der Wasser- (Feuchtigkeits-) Isocyanat-Reaktion, auf. Deshalb sind bereits sehr niedrige Katalysatorkonzentrationen hocheffizient für Vernetzung bzw. Aushärtung der Klebstoffe, die Konzentrationen des Katalysators in der Klebstoff-Formulierung können zwischen 0,001 und 2 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,9 Gew.% liegen.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung ggf. zusätzlich Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze wie klebrigmachende Harze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und/oder Lösungsmittel enthalten.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des Polyurethanprepolymeren während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Schmelzklebstoffe, Kaschierklebstoffe oder Kleb-/Dichtstoffe eingesetzt, so können diese noch klebrigmachende Harze, wie z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze oder Kohlenwasserstoffharze sowie Füllstoffe (z.B. Silikate, Talk, Calciumcarbonate, Tone oder Ruß), Weichmacher (z.B. Phthalate) oder Thixotropiermittel (z.B. Bentone, pyrogene Kieselsäuren, Harnstoffderivate, fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern) oder Farbpasten bzw. Pigmente enthalten.

Als haftungsverstärkende Zusätze in der erfindungsgemäßen Ausführungsform eignen sich insbesondere migrationsfähige Polyisocyanate, wobei diese einen wesentlich geringeren Dampfdruck als MDI aufweisen sollen.

Als migrationsfähige, haftungsverstärkende Polyisocyanate mit wesentlich

geringerem Dampfdruck als MDI kommen dabei hauptsächlich Triisocyanate in Frage wie zum Beispiel der Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), das Triphenylmethan-4,4',4''-Triisocyanat sowie insbesondere die verschiedenen isomeren trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI). Zu den letzteren gehören hauptsächlich das Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 4-Isocyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, das 4-Isocyanato- α -1-(o-Isocyanatophenyl)- α -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, das 2-Isocyanato-(o-Isocyanatophenyl)- α' -(p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, das 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-2,4-bis((bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol sowie deren Mischungen, gegebenenfalls mit einem geringfügigem Anteil an höherfunktionellen Homologen. Da die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanates analog zum Diphenylmethandiisocyanat durch Kondensation von Formaldehyd mit Anilin mit nachfolgender Phosgenierung hergestellt werden, sind im technischen Gemisch der trifunktionellen Homologen des MDI auch noch Anteile an Diisocyanat vorhanden, dieser darf jedoch nicht mehr als 20 Gew. %, bezogen auf die Triisocyanatmischung, betragen und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew.%.

Weiterhin sind als Triisocyanate auch Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen geeignet, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin. Auch bei diesen Addukten gelten die oben genannten Einschränkungen bezüglich des Diisocyanatgehaltes und der höherfunktionellen Bestandteile.

Auch aliphatische Triisocyanate wie zum Beispiel das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (HDI) oder das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder auch die gleichen Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet, sofern der Anteil an Diisocyanaten < 1 Gew. % beträgt und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew.% ist.

Wegen ihrer guten Verfügbarkeit sind dabei die vorgenannten Trimerisierungsprodukte des HDI und des IPDI besonders bevorzugt.

Die vorgenannten migrationsfähigen Polyisocyanate können dabei entweder direkt bei der Prepolymersynthese mitverwendet werden, sie können jedoch unmittelbar im Anschluß an die Prepolymersynthese in einer sogenannten "Eintopfreaktion" in das noch im Reaktionskessel befindliche Prepolymergemisch eingearbeitet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer separaten Zumischung der haftungsverstärkenden, migrationsfähigen Polyisocyanate bei einem späteren Formulierungsschritt.

Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff kann zum Erreichen bestimmter zusätzlicher Eigenschaften, wie thermischer und chemischer Beständigkeit noch ein Zusatz von Epoxidharzen, Phenolharzen, Novolaken, Resolen oder Melaminharzen und ähnliches notwendig sein. Außerdem können in diesem Falle die Prepolymere auch in Lösung hergestellt werden, vorzugsweise in polaren, aprotischen Lösungsmitteln. Die bevorzugten Lösungsmittel haben dabei einen Siedebereich von etwa 50°C bis 140°C. Obwohl auch halogenierte Kohlenwasserstoffe geeignet sind, werden ganz besonders Ethylacetat, Methylethylketon (MEK) oder Aceton bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Kleb-/Dichtstoffzusammensetzungen lassen sich wie die üblichen bekannten Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe einsetzen als reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoff, als reaktiver Schmelzklebstoff oder als lösungsmittelhaltiger Klebstoff in ein- oder zweikomponentiger Form. Wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffen der signifikant niedriger Anteil an arbeitshygienisch bedenklichen monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unterhalb 500.

Beispiele

1. Herstellung von hochmolekularen Diisocyanaten

Die monomeren Diisocyanate wurden in Ethylacetat vorgelegt und auf 50°C aufgeheizt. Anschließend wurde die Heizung abgestellt und das entsprechende

Diol wurde innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Aufgrund der Reaktionswärme heizte sich das Reaktionsgemisch auf ca. 60°C auf. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wurde der Ansatz auf 80°C aufgeheizt. Weitere 15 Minuten später wurde der Katalysator zugegeben und die Reaktion weitere 30 Minuten fortgeführt. Als Fällungsmittel für das hochmolekulare Diisocyanat wurden Ethylacetat, Chlorbenzol, Benzin, Aceton, n-Heptan und eingesetzt. Die Eigenschaften der hochmolekularen Diisocyanate sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1:

Beispiel	Monomeres Diisocyanat	Diol ¹⁾	molares Verhältnis	Lösungsmittel	Katalysator ²⁾	Aufarbeitung ³⁾	Monomergehalt	NCO-Gehalt
1	MDI	Ethylenglycol	10:2	Ethylacetat	2 Tr.DBTL	A1	< 0,5 %	14,1 %
2	MDI	NPG	10:1	Ethylacetat	2 Tr.DBTL	A2	< 0,8 %	13,0 %
3	MDI	Diethylenglycol	10:1	Ethylacetat	2 Tr.DBTL	A1	< 0,5 %	13,0 %
4	MDI	1,3 Propandiol	10:1	Ethylacetat	2 Tr.DBTL	A1	< 0,5 %	13,9 %
5	MDI	NPG	10:1	Xylol	-	A1	< 0,5 %	13,1 %
6	MDI	HPN	10:1	Ethylacetat	2 Tr.DBTL	A1	< 0,6 %	11,0 %
7	MDI	Diethylenglycol	10:2	Ethylacetat	2 Tr.DBTL	A3	< 0,5 %	12,7 %
8	MDI	HPN	10:2	Ethylacetat	-	A4	< 0,5 %	10,7 %
9	TDI	Ethylenglycol	10:1	Ethylacetat	2 Tr.DBTL	A5	< 0,6 %	19,7 %
10	MDI	1,2-Propylenglykol	10:4	Ethylacetat	DBTL	A6	< 0,8 %	13,2 %
11	MDI	1,2-Propylenglykol	10:2	Ethylacetat	DBTL	A7	< 0,6 %	13,9 %
12	MDI	1,2-Propylenglykol	10:2	Ethylacetat	DBTL	A8	< 0,6 %	19,2 %

Anmerkungen zur Tabelle:

1) NPG: Neopentylglycol, HPN: Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester

2) Tr.: Tropfen, DBTL: Dibutylzinndilaurat

3) Aufarbeitungsverfahren:

A1: Isolierung nach Ausfällung des Reaktionsgemisches während der
Synthese

A2: wie A1, anschließend Auskristallisation im Kühlschrank zur
Vervollständigung der Fällung

A3: wie A1, Filtrat mit Hexan ausgefällt

A4: Auskristallisation im Kühlschrank, Fällung mit Hexan

A5: wie A1, anschließend Filtrat mit Hexan behandelt

A6: mit Benzin ausgefällt und gewaschen

A7: mit Benzin ausgefällt und gewaschen und mit Chlorbenzol gewaschen

Wie aus der Tabelle ersichtlich, lassen sich durch nachträgliches Umkristallisieren/Waschen des hochmolekularen Diisocyanates in aprotischen Lösungsmitteln die Monomerreste auf unter 0,5 Gew.% reduzieren.

2. Umsetzung der hochmolekularen Diisocyanate mit PolyolenBeispiel 13:

Das hochmolekulare Diisocyanat des Beispiels 11 wurde nach bekannter Art mit dem hydroxifunktionellen Polyester Dynacoll 7380 (Fa. Creanova, Polyester aus Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol, OH-Zahl 30) umgesetzt (Kennzahl 2,2). Das so entstandene PU-Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 1,97 Gew.% (theoretisch 2,01 Gew.%) und eine Viskosität von 24,8 Pa.s bei 130°C. Der Restmonomergehalt betrug < 0,1 Gew.%. Dieses Produkt zeigte gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff.

Beispiel 14:

Analog zu Beispiel 13 wurde das hochmolekulare Diisocyanat des Beispiels 12 mit Dynacoll 7380 umgesetzt (Kennzahl 2,2). NCO-Gehalt 2,1 Gew.% (theoretisch

...

Gew.%. Auch dieses Produkt zeigte gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff.

Beispiel 15 (Vergleich):

Zum Vergleich wurde ein Standard-Prepolymer für einen PU-Schmelzklebstoff aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit Dynacoll 7380 umgesetzt (Kennzahl 2,2). NCO-Gehalt 2,31 Gew.% (theoretisch 2,35 Gew.%) Viskosität 4,5 Pa.s bei 130°C. Der Restmonomergehalt wurde zu 2,8 Gew.% bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben zwar im Vergleich zum Vergleichsprodukt eine etwas höhere Schmelzviskosität, dies beeinträchtigt jedoch nicht ihren Einsatz als Schmelzklebstoff. Der wesentliche Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist der wesentlich reduzierte Gehalt an monomerem Diisocyanat im erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff.

Beispiel 16:

In analoger Weise wurde aus einem Polypropylenglycol mit $M_n = 880$ und Diphenylmethandiisocyanat ein hochmolekulares Diisocyanat hergestellt, aus dem anschließend das monomere MDI soweit entfernt wurde, daß ein Restmonomer - Gehalt von 0,1 % resultierte. Aus 100 Teilen einer Polyolmischung für einen Standardpolyurethanschmelzklebstoff (QR 6202, Fa. Henkel) mit einer gemittelten OH-Zahl von 32,5 und 76,5 Teilen des vorgenannten hochmolekularen Diisocyanats wurde ein Schmelzklebstoff hergestellt.

Beispiel 17:

In analoger Weise wurden aus 100 Teilen einer Polyolmischung mit einer gemittelten Hydroxylzahl 32,5, 6 Teilen Ethylenvinylacetat-Copolymer, (Vinylacetatgehalt 28 %) und 66,7 Teilen des vorgenannten hochmolekularen Diisocyanates ein Schmelzklebstoff hergestellt.

Beispiel 18:

In den Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 16 wurden nachträglich 2 Gew.% Tris-(6-Isocyanatohexyl)-Isocyanurat - HDI Trimer, Restmonomergehalt 0,2 % - eingearbeitet.

Beispiel 19:

Analog zu Beispiel 18 wurde in den Schmelzklebstoff des Beispiels 2, 2 Gew.% HDI - Trimer eingearbeitet.

Anwendungstechnische Eignungstests

Die Schmelzklebstoffe der Beispiele 16 und 18 wurden im Vergleich zu einem Standardschmelzklebstoffen des Standes der Technik (PURMELT QR 6202, Fa. Henkel), Vergleichsbeispiel 21, auf ihre Eignung zur Folienummantelung von MDF* (Mitteldichte Faser) getestet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Verarbeitung:	Beispiel 16	Beispiel 21
Walzentemperatur: [°C]	150	150
Fadenziehen:	sehr gut	sehr gut
Benetzung:	1-2	1-2
Benetzungsbild:	1-2	1-2
Sonstiges:		

Abprüfung:	Beispiel 16	Beispiel 21
Anfangsfestigkeit PVC-Folie:	3,5	3,88
Anfangsfestigkeit Furnier:	2,5	2,75
Anfangsfestigkeit CPL:	2,75	3,0
Adhäsion PVC-Folie:	1,75	1,75
Adhäsion Furnier:	1,75	1,75
Adhäsion CPL:	1,75	1,75
Wärmestand PVC-Folie: [°C]	148,2	>150
Wärmestand Furnier: [°C]	150,0	>150
Wärmestand CPL: [°C]	148,2	>150
Kältestand PVC-Folie: [°C]	<-30	<-30
Kältestand Furnier: [°C]	<-30	<-30

Kältestand CPL: [°C]	<-30	<-30
----------------------	------	------

Dabei erfolgte die Beurteilung der Festigkeiten nach dem Schulnotensystem mit 1=sehr gut bis 5=mangelhaft.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, werden die Anfangsfestigkeiten des Klebstoffes gemäß Beispiel 16 als signifikant besser beurteilt, als die eines handelsüblichen Schmelzklebstoffes für den gleichen Anwendungsfall. Lediglich die Wärmestandfestigkeit ist niedriger als beim herkömmlichen Schmelzklebstoff.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Klebstoffes gemäß Beispiel 18 ist die Anfangsfestigkeit gegenüber dem Vergleichsbeispiel 21 ebenfalls deutlich besser, die Endfestigkeit, d.h. die Wärmestandfestigkeit erreicht Werte > 150 °C und beinhaltet damit eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Beispiel 16. D.h. hier ist sowohl die Forderung nach einem sehr niedrigen Gehalt an flüchtigen niedermolekularen Diisocyanaten erfüllt, als auch gutes Haftungs- und Wärmestandverhalten.

Für eine Fensterprofilummantelung (geprimertes PVC-Profil mit PVC-Folie) wurden Schmelzklebstoffe des Beispiels 17 und 19 mit einem Schmelzklebstoff des Standes der Technik für diese Anwendung vergleichend getestet. Bei dem handelsüblichen Schmelzklebstoff des Standes der Technik handelte es sich um PURMELT QR 5300 (Fa. Henkel), Vergleichsversuch 20. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Beispiel	Profiltemperatur [°C]	Schälfestigkeit [N/mm] nach					
		10 min	1 h	4 h	1 d	2 d	7 d
17	20	0,3	0,4	0,8	2,8	2,9	3,1
19	20	0,7	1,7	1,7	3,2	3,7 FR	4,2 FR
20	20	<0,1	0,1	0,9	2,7	4,3 FR	4,7 FR
17	53	0,6	0,9	1,0	3,2	2,9	3,1
19	50	1,5	1,9	1,7	3,2	3,6 FR	4,3 FR

20	50	1,1	1,3	1,4	3,6 FR	3,9 FR	3,8 FR
----	----	-----	-----	-----	--------	--------	--------

Bewertung der Ergebnisse:

Der Schmelzklebstoff gemäß Beispiel 17 zeigt sehr gute Verarbeitungseigenschaften, gute Benetzung auf den Substraten, Fadenziehen beim Schälen und eine etwas höhere Anfangsschälfestigkeit als das Vergleichsbeispiel 20 des Standes der Technik. Im Verlauf der chemischen Härungsreaktion wird jedoch nicht der erwünschte Folienriss ohne zu Schälen (FR) beim Beispiel 17 erzielt. Beim erfindungsgemäßen Beispiel 19 werden nicht nur hohe Anfangsschälfestigkeiten erzielt, sondern auch der erwünschte Folienriss nach fortgeschrittener Aushärtung des Schmelzklebstoffes. Auch hier bewirkt der erfindungsgemäße haftverbessernde Zusatz deutlich verbesserte Klebstoffeigenschaften, bei gleichzeitiger Abwesenheit von flüchtigen, niedermolekularen monomeren Diisocyanaten.

Aus den vorstehenden Ergebnissen wird deutlich, daß die Schmelzklebstoffe gemäß Beispiel 17 und 18 zwar hervorragende Eigenschaften in Bezug auf ihren niedrigen Gehalt an monomeren, flüchtigen Diisocyanaten haben, daß ihre Haftungseigenschaften gegenüber handelsüblichen Schmelzklebstoffen auf der Basis konventioneller, niedermolekularer Diisocyanate unterlegen sind. Die Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen gemäß Beispielen 18 und 19 weisen gleich gute Haftungseigenschaften wie die herkömmlichen Schmelzklebstoffe des Standes der Technik auf, zusätzlich weisen sie den niedrigen Gehalt an flüchtigen monomeren Diisocyanaten auf.

Patentansprüche

- 1) Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzung auf der Basis von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten, die durch Umsetzung von Diolen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) kleiner als 2000 mit monomeren Diisocyanaten mit einem des Molekulargewicht kleiner als 500, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten hochmolekularen Diisocyanate vor deren Umsetzung mit dem / den Polyol(en) maximal 10 Gew. % monomeres Diisocyanat enthalten.
- 2) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere Diisocyanat ausgewählt wird aus der Gruppe alle Isomeren des Toluylendiisocyanat (TDI), entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomerer, Naphthalin-1,5-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie deren Mischungen, Xylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-diisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan,1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) oder Mischungen der vorgenannten Diisocyanate.
- 3) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dirole ausgewählt werden aus der Gruppe der C2- bis C18- ω -Ickandiole einschließlich der Isomeren wie z.B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Tetrapropylenglycol, Poly(oxytetramethylen)glycol mit einem Molekulargewicht bis zu 650, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Dirole.

- 4) Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyol ein oder mehrere di- oder trifunktionelle Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, statistische oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Poly(oxytetramethylen)glycole, lineare oder verzweigte Polyesterpolyole, Poly- ϵ -Caprolactone, hydroxyfunktionelle Polybutadiene oder deren Hydrierungsprodukte, hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylate oder Mischungen der vorgenannten Polyole verwendet wird, wobei das Zahlenmittel der Molmasse des/der Polyol(e) 400 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 6000 beträgt.
- 5) Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen migrationsfähige Polyisocyanate zur Haftungsverstärkung enthalten, wobei die Polyisocyanate einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als Diphenylmethandiisocyanat aufweisen.
- 6) Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die migrationsfähigen, haftvermittelnden Polyisocyanate ausgewählt werden aus Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), Triphenylmethan-4,4',4"-Triisocyanat, isomere trifunktionelle Homologen des Diphenylmethan-diisocyanats (MDI) insbesondere Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 4-Iso-cyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, 4-Isocyanato- α -1-(o-Isocyanatophenyl)- α -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, 2-Isocyanato-(o-Isocyanatophenyl)- α' (p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanato-phenyl)methyl)-benzol, Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-2,4-bis((bis((4-Isocyanatophenyl) methyl)-benzol, sowie Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin, das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (HDI), das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI, die Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) oder Mischungen der vorgenannten

Polyisocyanate.

- 7) Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
 - b) ggf. durch Zugabe eines Nichtlösers für das hochmolekulare Diisocyanat dieses aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt wird,
 - c) durch Filtration oder Zentrifugieren von nicht umgesetztem monomeren Diisocyanat befreit wird und
 - d) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.
- 8) Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
 - b) das überschüssige monomere Diisocyanat destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, und
 - c) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht.
- 9) Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) in einem ersten Schritt die Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomerem Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird,
 - b) das überschüssige monomere Diisocyanat durch selektive Extraktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, und
 - c) in einem zweiten Schritt dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen

entsteht.

- 10) Verfahren nach Anspruch 7 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß das haftungsverstärkende Polyisocyanat gemäß Anspruch 5 oder 6 direkt im zweiten Schritt bei der Herstellung des reaktiven Prepolymers mit Isocyanat-Endgruppen zugefügt wird.
- 11) Verfahren nach Anspruch 7 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß das haftverstärkende Polyisocyanat unmittelbar im Anschluß an die Prepolymersynthese in das Prepolymergemisch eingearbeitet wird.
- 12) Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Klebstoff-Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, daß einem reaktiven Prepolymer mit Isocyanat - Endgruppen hergestellt nach einem Verfahren gemäß 7 bis 9 ein haftverstärkendes Polyisocyanat gemäß Anspruch 5 oder 6 während der Formulierung der Klebstoff-Zusammensetzung durch Mischung zugefügt wird.
- 13) Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt das NCO/OH Verhältnis 1,2:1 bis 5:1 beträgt.
- 14) Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 13 als Bindemittel für einen reaktiven ein- oder zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoff, reaktiven Schmelzklebstoff oder lösungsmittelhaltigen Klebstoff.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/12 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US 6 133 415 A (MARKLEY ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) page 2, line 64 -page 5, line 14; claims 1-20	7
A	EP 0 340 584 A (BAYER) 8 November 1989 (1989-11-08) page 2, line 18 -page 3, line 43	1
A	DE 197 00 014 A (HENKEL) 9 July 1998 (1998-07-09) column 1, line 32 -column 4, line 26; claims 1-10	1
A	EP 0 827 995 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 11 March 1998 (1998-03-11) column 2, line 31 -column 5, line 39; claims 1-8; example 1	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2001

Date of mailing of the international search report

20/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. al Application No

PCT/EP 00/11771

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6133415	A	17-10-2000	NONE	
EP 340584	A	08-11-1989	DE 3815237 A	16-11-1989
			CA 1320784 A	27-07-1993
			DE 58901757 D	06-08-1992
			ES 2042861 T	16-12-1993
			JP 2011555 A	16-01-1990
			US 4935486 A	19-06-1990
DE 19700014	A	09-07-1998	AU 5857898 A	31-07-1998
			BR 9714451 A	21-03-2000
			WO 9829466 A	09-07-1998
			EP 0951493 A	27-10-1999
			HU 0000484 A	28-07-2000
			NO 993273 A	01-07-1999
			PL 334288 A	14-02-2000
			SK 89299 A	10-12-1999
			TR 9901462 T	23-08-1999
			ZA 9711666 A	22-07-1998
EP 827995	A	11-03-1998	AU 3679597 A	26-03-1998
			BR 9704579 A	03-11-1998
			CA 2214311 A	06-03-1998
			CN 1182769 A	27-05-1998
			JP 10088077 A	07-04-1998
			KR 231231 B	15-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11771

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/10 C08G18/12 C09J175/04		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	US 6 133 415 A (MARKLEY ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Seite 2, Zeile 64 -Seite 5, Zeile 14; Ansprüche 1-20	7
A	EP 0 340 584 A (BAYER) 8. November 1989 (1989-11-08) Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 43	1
A	DE 197 00 014 A (HENKEL) 9. Juli 1998 (1998-07-09) Spalte 1, Zeile 32 -Spalte 4, Zeile 26; Ansprüche 1-10	1
A	EP 0 827 995 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 11. März 1998 (1998-03-11) Spalte 2, Zeile 31 -Spalte 5, Zeile 39; Ansprüche 1-8; Beispiel 1	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. April 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/04/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 00/11771

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6133415 A	17-10-2000	KEINE	
EP 340584 A	08-11-1989	DE 3815237 A	16-11-1989
		CA 1320784 A	27-07-1993
		DE 58901757 D	06-08-1992
		ES 2042861 T	16-12-1993
		JP 2011555 A	16-01-1990
		US 4935486 A	19-06-1990
DE 19700014 A	09-07-1998	AU 5857898 A	31-07-1998
		BR 9714451 A	21-03-2000
		WO 9829466 A	09-07-1998
		EP 0951493 A	27-10-1999
		HU 0000484 A	28-07-2000
		NO 993273 A	01-07-1999
		PL 334288 A	14-02-2000
		SK 89299 A	10-12-1999
		TR 9901462 T	23-08-1999
		ZA 9711666 A	22-07-1998
EP 827995 A	11-03-1998	AU 3679597 A	26-03-1998
		BR 9704579 A	03-11-1998
		CA 2214311 A	06-03-1998
		CN 1182769 A	27-05-1998
		JP 10088077 A	07-04-1998
		KR 231231 B	15-11-1999

Format: PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

BEST AVAILABLE COPY